

## 钩藤的三萜成分

杨成金\* 张 峻 吴大刚

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实研室, 昆明 650204)

**摘要** 从钩藤 (*Uncaria rhynchophylla* Miq. Jacks) 枝叶的乙醇提取物中分离得到 5 个三萜成分。经光谱鉴定, I 为已知化合物:  $3\beta$ ,  $6\beta$ ,  $19\alpha$ -trihydroxyurs-12-en-28-oic-acid; II 为新化合物:  $3\beta$ ,  $6\beta$ -dihydroxyurs-12, 18 (19) -dien-28-oic acid, 命名为钩藤甙元 A; III 为新化合物:  $3\beta$ -hydroxyurs-5 (6), 12, 18 (19) -trien-28-oic acid, 命名为钩藤甙元 B; IV 为常春藤甙元; V 为新化合物:  $3\beta$ ,  $6\beta$ , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid, 合名为钩藤甙元 C。5 个化合物均是从钩藤中首次得到。

**关键词** 茜草科, 钩藤属, 钩藤甙元

## TRITERPENOIDS FROM UNCARIA RHYNCHOPHYLLA

YANG Cheng-Jing, ZHANG Jun, WU Da-Gang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

**Abstract** Three new triterpenoids named uncargenin A, uncargenin B and uncargenin C, which had structures of  $3\beta$ ,  $6\beta$ -dihydroxyurs-12, 18(19)-dien-28-oic acid,  $3\beta$ -hydroxyurs-5(6), 12, 18(19)-trien-28-oic acid and  $3\beta$ ,  $6\beta$ , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid respectively, and two known triterpenoids were isolated from the ethanol extract of *Uncaria rhynchophylla* Miq. Jacks by means of column chromatography. Their structures were identified on the basis of spectral methods.

**Key words** Rubiaceae, *Uncaria rhynchophylla*, Uncargenin

钩藤 (*Uncaria rhynchophylla* Miq. Jacks) 是茜草科钩藤属植物, 生长于山谷、溪边, 广泛分布于我国南方诸省。钩藤为中医传统常用药, 性凉、味甘苦, 具有清热平肝, 息风定惊, 降血压之功能。用于风热头痛, 头晕目眩, 小儿惊厥, 高血压等症<sup>[1]</sup>。我们从西双版纳产钩藤枝叶的乙醇提取物经脱皂碱得到非生物碱部分。再经硅胶柱层析, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 分离得到 8 个三萜成分。本文报道其中 5 个。

化合物 I (548 mg; 2.29%) 白色粉末 (石油醚-丙酮), mp 263—265℃, 硫酸-香兰醛显红色。EIMS (70 eV) 显示分子离子峰为  $M^+(m/z)488$ 。<sup>13</sup>C NMR 说明有 30 个碳原子, 其中 1 个羰基碳 (179.6 ppm), 2 个烯碳 (129.1, 138.9 ppm), 3 个羟基碳 (79.1, 66.4, 73.2 ppm), 其余为饱和碳。MS ( $m/z$ ) 442 [ $M-COOH_2$ ]<sup>+</sup> 说明有个羧酸基。IR 证明羟基 (3420  $cm^{-1}$ ) 和羰基 (1682  $cm^{-1}$ ) 存在。据此推定分子式为  $C_{30}H_{48}O_5$ , 不饱和度为 7, 为五环三萜。<sup>1</sup>H NMR 化学位移在 0.91—1.32 ppm 间有 6 个单

\* 现通讯地址: 云南白药厂, 昆明 650031

1994-05-31 收稿, 1994-12-03 修回

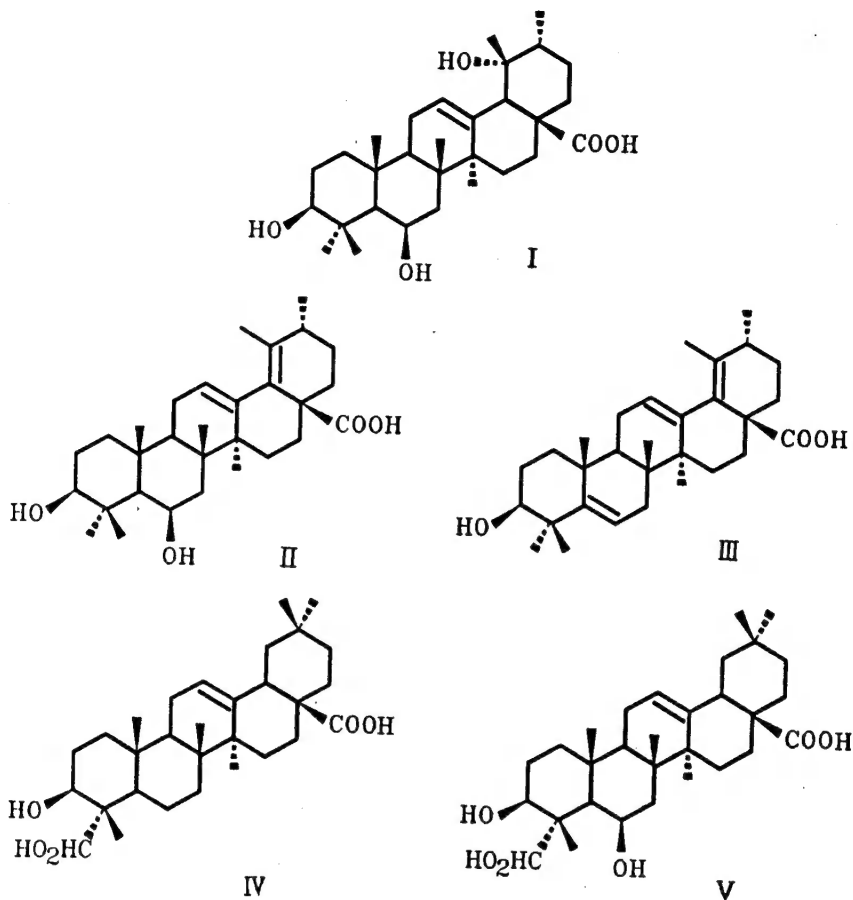
峰, 1个双峰 (0.92 ppm, d,  $J=6.7\text{Hz}$ ), 积分面积均为 3H, 说明有 6个季碳甲基, 1个叔碳甲基, 可能是乌索烷型三萜。C环发生 RDA 断裂, 碎片 A/B 环部分  $m/z$  224 及 D/E 环部分  $m/z$  264 说明有 2个羟基在 A/B 部分, 1个羟基在 D/E 部分。 $^1\text{H}$  NMR 2.53 ppm 处有 1个单峰, 积分为 1H, 是 H-18 吸收峰, 正好说明 C-19 连着羟基。3.06 ppm 处有 ddm 峰 ( $J=11.5$ , 3.9Hz), 是 C3-H 被 C2-H 偶合裂分的结果, 偶合常数说明 3-OH 是  $\beta$ -OH。H-6 $\alpha$  在 4.51ppm 处成多重峰, H-12 在 5.28ppm 处成多重峰。与文献[2—4]报道的化合物一致。因此定结构为  $3\beta$ ,  $6\beta$ ,  $19\alpha$ -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid。

化合物 II (232 mg; 1.16%) 白色粉末 (石油醚-丙酮), mp 144—146 °C。硫酸-香兰醛显红色。其  $^{13}\text{C}$  NMR, DEPT,  $^1\text{H}$  NMR, IR 与 I 都很相似, 因此认为 II 和 I 具有相似的骨架。对比它们的  $^{13}\text{C}$  NMR, 发现 II 少了 1个羟基碳, 多了 2个烯碳原子, 而总碳原子数仍是 30。FAB-MS 给出分子离子峰  $M^+$  ( $m/z$ ) 470, 比 I 少 18, 即 II 比 I 多 1个不饱和度, 少 1个氧原子。据此推定分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ 。进一步考察发现 II 是 I 的 OH-19 与 H-18 脱水得到的。这可由以下事实证明: (1) II 的  $^1\text{H}$  NMR 谱上, Me-29 因受双键的去屏蔽作用而出现在低场 1.70 ppm 处; (2) I 在 2.53ppm 出现 H-18 的单峰在 II 的谱图上完全消失; (3) II 的 UV 出现吸收峰 227—231 nm, 说明双键共轭。因此新双键在 18, 19 位。与 I 一样, H-3 因被 H-2 偶合裂分而在 3.15ppm 处成 dd 峰,  $J=9.7$ , 6.0Hz, 说明 H-3 是  $\alpha$ -H, 即 3-O 是  $\beta$ -OH。H-6 $\alpha$  和 H-12 分别在 4.51ppm 和 5.4ppm 处成多重峰。FAB-MS 各碎片峰归属为 ( $m/z$ ): 470 [ $M$ ] $^+$ , 452 [ $M-\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ , 434 [ $M-2\times\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ , 425 [ $M-\text{COOH}$ ] $^+$ , 407 [ $M-\text{COOH}-\text{HO}$ ] $^+$ , 389 [ $M-2\times\text{H}_2\text{O}-\text{COOH}$ ] $^+$ 。C 环发生 RDA 断裂成两部分, 一部分为  $m/z$  246, 再失去 -COOH 为  $m/z$  201; 另一部分为  $m/z$  224, 失去 1个  $\text{H}_2\text{O}$  为  $m/z$  206, 再失去 1个为  $m/z$  188。综上所述, II 的结构为:  $3\beta$ ,  $6\beta$ -dihydroxyurs-12, 18 (19)-dien-28-oic acid。II 为新化合物。

化合物 III (143mg; 0.72%) 白色粉末 (石油醚-丙酮), mp 180—183 °C, 硫酸-香兰醛显红色。 $^{13}\text{C}$  NMR 谱显示有 30个碳原子, 其中 7个伯碳, 6个烯碳, 1个羰基碳, 1个羟基碳。FAB-MS 显示分子离子峰  $M^+$  ( $m/z$ ) 452。碎片峰 ( $m/z$ ) 407 [ $M-\text{COOH}$ ] $^+$  说明有 1羧基。根据上述分析推出分子量为 452, 分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ , 不饱和度为 9, 是五环三萜。C 环 RDA 断裂, D/E 部分,  $m/z$  246, 脱羧为  $m/z$  201, 与化合物 II 的一样; 另外, UV 亦出现表明双键共轭的吸收峰 234.5—237 nm;  $^1\text{H}$  NMR 上 Me-29 在 1.69 ppm 处出现。因此认为 III 的 D/E 环部分与 II 一致。至此我们认为 3个双键中 2个已经确定:  $\text{C}_{12}-\text{C}_{13}$  (127.3, 140.6ppm) 和  $\text{C}_{18}-\text{C}_{19}$  (136.4, 134.2ppm)。另一个双键值为 152.5 (s), 120.9 (d) ppm。因为 C 环 RDA 断裂 A/B 环部分  $m/z$  为 206, 所以该双键及羟基必在 A/B 环。双键值的特征说明它在 5, 6 位; 质谱上亦存在 B 环 RDA 断裂的碎片峰  $m/z$  286。与 I、II 相比较, 羟基在  $\text{C}_3$  上。 $^1\text{H}$  NMR 谱上  $\delta_{\text{H}-3}$ , 3.18 ppm (dd,  $J=111.6$ , 4.1Hz), 偶合常数说明 H-3 是  $\alpha$ -H, 即 OH-3 是  $\beta$ -OH。H-12 在 5.40ppm 处成多重峰, H-6 在 5.63ppm 处成 dd 峰,  $J=6.02$ , 2.9Hz。综上所述, 定 III 的结构为:  $3\beta$ -hydroxyurs-5 (6), 12, 18 (19)-trien-28-oic acid。III 为新化合物。我们通过  $2\text{D } ^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY,  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  COSY 对其碳、氢作了详尽的归属, 见实验部分。

化合物 IV (67mg; 0.34%) 白色颗粒晶体 ( $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{OH}$ ), mp 310—311 °C, 硫酸-香兰醛显兰色。EI-MS (70eV) 给出分子离子峰  $M^+$  ( $m/z$ ) 472。  $^{13}\text{C}$  NMR, DEPT 显示该化合物有 30个碳原子, 其中 6个甲基碳, 2个羟基碳 (伯羟基碳 68.4ppm, 仲羟基碳 73.8ppm), 1个双键 (122.7, 144.9ppm), 1个羰基碳 (180.1ppm)。质谱碎片峰 ( $m/z$ ) 454 [ $M-\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ , 436 [ $M-2\times\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$  证明有 2个羟基,  $m/z$  426 [ $M-\text{COOH}_2$ ] $^+$  说明有 1羧基。据此推出分子量为 472, 分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ , 不饱和度为 7, 是五环三萜。RDA 断裂碎片  $m/z$  248 说明羧基连在 D/E 环部分, A/B 环部分  $m/z$  为 224 说明羟基全连在 A/B 环上。IR 显示 A 区有 2个峰 (1380, 1365 $\text{cm}^{-1}$ ), B 区有 3个峰 (1325, 1300, 1265 $\text{cm}^{-1}$ )。结合上述分析, 说明 IV 是齐墩果酸型三萜。与常春藤甙元的标准  $^{13}\text{C}$  NMR 谱对照一

致, 同时参考文献[5—7], 定化合物IV的结构为:  $3\beta$ , 23-dihydroxyalean-12-en-28-oic acid. IV为常春藤甙元。



化合物V (46mg; 0.23%) 白色颗粒晶体 ( $\text{CHCl}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ ), mp 315—316 $^{\circ}\text{C}$ , 硫酸-香兰醛显红色。FAB-MS 给出分子离子峰  $\text{M}^+$  ( $m/z$ ) 488。 $^{13}\text{C}$  NMR, DEPT 表明该化合物有 30 个碳, 其中 6 个伯碳, 10 个仲碳, 6 个叔碳, 8 个季碳, 碳氢共计  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}$ ; 有 1 个伯羟基 (67.7ppm), 2 个仲羟基 (67.7, 73.7ppm) 及 1 个羧酸基 ( $^{13}\text{C}$  NMR: 180.1ppm; IR: 1700 $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $m/z$ ): 443 [ $\text{M}-\text{COOH}$ ] $^+$ 。因此分子量为 488, 分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ , 不饱和度为 7, 减去羧基和双键 2 个不饱和度, 应为五环三萜。IR 显示 A 区有 2 个峰 (1385, 1365 $\text{cm}^{-1}$ ), B 区有 3 个峰 (1320, 1300, 1266 $\text{cm}^{-1}$ , 结合上述分析, 说明 V 是齐墩果烷型三萜。C 环 RDA 断裂碎片 D/E 部分  $m/z$  为 248, 与 IV 的完全一样,  $^{13}\text{C}$  NMR 谱 C, D, E 环的数据也基本一致 (表 1)。因此认为 C, D, E 环与 IV, V 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱数据, A, B 环变化最大之处在  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$ , 其余变化不大。因此认为 3 个羟基中有 2 个仍在  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_{23}$  上, 另 1 个在  $\text{C}_6$  上。通过 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY 确定了碳和氢的归属。H-3 在 4.22ppm 处成 dd 峰,  $J=11.5$ , 4.2Hz, 因此必处于  $\alpha$  位。H-23 构成 AB 系统分别以 d 峰出现在 4.01, 4.36ppm 处,  $J=10.3\text{Hz}$ , H-6 在 5.01ppm 处成 brs 峰。Me-24 ( $\delta$ , 1.71ppm), Me-25 ( $\delta$ , 1.67ppm) 和 Me-26 ( $\delta$ , 1.61ppm) 的化学位移相对于 IV 向低场移动, 说明这些甲基受到 1, 3 双键作用, 因此 6-OH 必为  $6\beta$ -OH 取代。H-18 在 3.34ppm 处成 dd 峰,  $J=14.1$ , 5.4Hz, 说明 H-18 是  $\beta$ -H。与文献[6,7]的  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR, IR 相对照, 部分数据基本一致。因此定结构为:  $3\beta$ ,  $6\beta$ ,

23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid. V 为新化合物。

表 1 化合物 I—V 的 <sup>13</sup>C NMR 数据  
Table 1 <sup>13</sup>C NMR data of compounds I—V

C	I		II		III		IV		V	
	δc(ppm)	DEPT	δc(ppm)	DEPT	δc(ppm)	DEPT	δc(ppm)	DEPT	δc(ppm)	DEPT
1	41.6	CH <sub>2</sub>	41.9	CH <sub>2</sub>	39.0	CH <sub>2</sub>	38.9	CH <sub>2</sub>	41.2	CH <sub>2</sub>
2	27.0	CH <sub>2</sub>	26.5	CH <sub>2</sub>	27.8	CH <sub>2</sub>	27.7	CH <sub>2</sub>	28.0	CH <sub>2</sub>
3	79.1	CH	79.1	CH	76.9	CH	73.8	CH	73.7	CH
4	39.8	C	37.9	C	38.4	C	42.3	C	44.0	C
5	56.7	CH	55.4	CH	152.5	C	48.9	CH	49.7	CH
6	66.4	CH	68.5	CH	120.9	CH	18.7	CH <sub>2</sub>	67.7	CH
7	41.6	CH <sub>2</sub>	41.2	CH <sub>2</sub>	33.6	CH <sub>2</sub>	33.1	CH <sub>2</sub>	41.2	CH <sub>2</sub>
8	40.3	C	39.6	C	42.2	C	39.9	C	39.3	C
9	48.5	CH	48.0	CH	47.4	CH	48.2	CH	48.8	CH
10	37.3	C	36.4	C	37.9	C	37.3	C	37.1	C
11	24.3	CH <sub>2</sub>	23.2	CH <sub>2</sub>	24.0	CH <sub>2</sub>	23.8	CH <sub>2</sub>	24.0	CH <sub>2</sub>
12	129.1	CH	126.6	CH	127.3	CH	122.7	CH	123.0	CH
13	138.9	C	137.1	C	140.6	C	144.9	C	144.3	C
14	42.6	C	45.0	C	46.5	C	42.9	C	42.8	C
15	29.2	CH <sub>2</sub>	31.1	CH <sub>2</sub>	32.0	CH <sub>2</sub>	28.4	CH <sub>2</sub>	28.4	CH <sub>2</sub>
16	28.2	CH <sub>2</sub>	28.4	CH <sub>2</sub>	29.0	CH <sub>2</sub>	23.8	CH <sub>2</sub>	24.0	CH <sub>2</sub>
17	48.3	C	49.4	C	50.0	C	46.7	C	46.8	C
18	54.5	CH	137.6	C	136.4	C	42.1	CH	42.2	CH
19	73.2	C	132.3	C	134.2	C	46.6	CH <sub>2</sub>	46.6	CH <sub>2</sub>
20	42.5	CH	34.3	CH	35.2	CH	31.0	C	31.0	C
21	26.4	CH <sub>2</sub>	27.4	CH <sub>2</sub>	27.3	CH <sub>2</sub>	34.3	CH <sub>2</sub>	34.4	CH <sub>2</sub>
22	38.4	CH <sub>2</sub>	34.9	CH <sub>2</sub>	35.5	CH <sub>2</sub>	33.3	CH <sub>2</sub>	33.3	CH <sub>2</sub>
23	17.6	CH <sub>3</sub>	18.7	CH <sub>3</sub>	21.0	CH <sub>3</sub>	68.4	CH <sub>2</sub>	67.7	CH <sub>2</sub>
24	28.4	CH <sub>3</sub>	28.1	CH <sub>3</sub>	27.4	CH <sub>3</sub>	13.1	CH <sub>3</sub>	14.6	CH <sub>3</sub>
25	17.2	CH <sub>3</sub>	17.5	CH <sub>3</sub>	24.4	CH <sub>3</sub>	16.0	CH <sub>3</sub>	17.5	CH <sub>3</sub>
26	18.3	CH <sub>3</sub>	19.4	CH <sub>3</sub>	22.0	CH <sub>3</sub>	17.6	CH <sub>3</sub>	18.7	CH <sub>3</sub>
27	24.6	CH <sub>3</sub>	21.8	CH <sub>3</sub>	21.6	CH <sub>3</sub>	26.2	CH <sub>3</sub>	26.3	CH <sub>3</sub>
28	179.6	C	180.9	C	177.4	C	180.1	C	180.1	C
29	27.3	CH <sub>3</sub>	19.7	CH <sub>3</sub>	19.5	CH <sub>3</sub>	33.3	CH <sub>3</sub>	33.3	CH <sub>3</sub>
30	16.5	CH <sub>3</sub>	17.0	CH <sub>3</sub>	19.1	CH <sub>3</sub>	23.8	CH <sub>3</sub>	23.9	CH <sub>3</sub>

实验部分

熔点用显微熔点测定仪 XRC-1 型测定，温度未作校正。IR 用 Perkin-Elmer 577 测定，KBr 压片。UV 用 UV-210A 测定，无水乙醇、甲醇作溶剂。MS 用 Finnigan-4510，采用 EI-MS (70 eV) 技术以及 Autospec-3000，FAB 测定。<sup>1</sup>H NMR，<sup>13</sup>C NMR，<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY，<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY 用 Bruker AM-400 超导核磁仪测定，CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>，CDCl<sub>3</sub>，C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 作溶剂，TMS 内标，化学位移 δ，单位 ppm，偶合常数 J，单位 Hz。柱层析用青岛海洋化工厂生产的 200—300 目硅胶，薄层层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 G。硫酸-香草醛显色。钩藤子 1992 年 4 月采于云南省西双版纳地区，晒干后加工成细粉。植物学名由杨增宏同志鉴定。

钩藤枝叶细干粉 9kg 用 95% 工业乙醇冷浸 24h，渗漏提取 3 次，减压回收乙醇得浸膏 669g (干)，然后用 3% HCl 溶解浸膏，过滤，分成滤液和固体两部分 (177g)。取固体 20g 上硅胶柱，用石油醚-丙

酮系统 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 梯度洗脱, 收集各馏分, TLC 检查 (石油醚-丙酮, 80 : 20), 相同部分合并。馏分 78—80, 15—16, 25—32 分别析出化合物 I (458mg; 2.29%), II (232mg; 1.16%) 和 III (143mg; 0.72%), 均为白色粉末。馏分 54—59, 40—51 经长时间静置有白色颗粒晶体析出, 分别为 IV (67mg; 0.34%) 和 V (46mg; 0.23%), 然后用氯仿-甲醇 (30 : 70) 重结晶。

**化合物 I** 白色粉末 (石油醚-丙酮), mp 263—265℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm): 203 ( $\epsilon$ , 1055)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3420 (OH), 2920, 1680 (C=O)。<sup>1</sup>H NMR, (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 0.92 (3H, d, J=6.7Hz, H-30), 1.03, 1.05, 1.17, 1.19, 1.30, 1.30 (18H, each 3H, s), 2.53 (1H, s, H-18), 2.57 (1H, ddd, J=13.26, 13.2, 4.3 Hz, H-16 $\alpha$ ), 3.06 (1H, dd, J=11.5, 3.9Hz, H-3), 4.51 (1H, m, H-6), 5.28 (1H, brt, J=3.6Hz, H-12)。<sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。EI-MS (70eV) m/z: 488[M]<sup>+</sup>, 470 [M-18]<sup>+</sup>, 452 [M-2  $\times$  H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 442 [M-COOH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 370, 304, 285, 264, 246, 224, 206, 146, 123, 55, 43 (base peak)。

**化合物 II** 白色粉末 (石油醚-丙酮), mp 144—146℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm): 227—231 ( $\epsilon$ , 2814)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3420(OH), 2920, 2860, 1690(C=O)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 0.91, 1.04, 1.11, 1.13, 1.30(15H, each 3H, s), 1.06(3H, d, J=6.6Hz, H-30), 1.70(3H, s, H-29), 2.17 (2H, m, H-11), 3.15 (1H, dd, J=9.7, 6.0 Hz, H-3), 4.51(1H, m, H-6 $\alpha$ ), 5.40(1H, m, H-12)。<sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。FAB-MS (m/z) 470 [M]<sup>+</sup>, 453, 452, 435, 434, 425, 424, 407, 406, 246, 245, 225, 224, 221, 215, 213, 206, 205, 203, 201, 188。

**化合物 III** 白色粉末 (石油醚-丙酮), mp 180—183℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm): 203 ( $\epsilon$ , 4084), 234.5—237 ( $\epsilon$ , 2342)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3410(OH), 2920, 2860, 1690 (C=O), 1455, 1370。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 0.92(3H, s, H-23), 0.98(3H, s, H-26), 1.01(3H, s, H-25), 1.07(3H, d, J=6.9Hz, H-30), 1.11 (3H, s, H-27), 1.14 (3H, s, H-24), 1.17—1.27 (2H, m, H-16), 1.36(2H, m, H-21), 1.61 (1H, dd, J=10.4, 2.5Hz, H-9), 1.62 (2H, dd, J=16.8, 3.1 Hz, H-76), 1.62 (2H, m, H-2), 1.67 (2H, m, H-1), 1.69 (3H, s, H-29), 1.83 (2H, m, H-15), 2.01 (2H, m, H-11), 2.15 (2H, m, H-22), 2.18 (1H, m, H-20), 2.42(1H, dd, J=18.4, 3.1 Hz, H-7a), 3.18 (1H, dd, J=11.6), 4.1 Hz, H-3), 5.40 (1H, m, H-12), 5.63 (1H, dd, J=6.0, 2.9 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。FAB-MS (m/z) : 453[M+1]<sup>+</sup>, 452[M-1]<sup>+</sup>, 451[M-1]<sup>+</sup>, 434, 424, 407, 389, 379, 301, 286, 246, 206, 201。

**化合物 IV** 白色颗粒晶体 (CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH), mp 310—311℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205 ( $\epsilon$ , 3485), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3440 (OH), 3300—2500 (强而宽, COOH), 2930, 2870, 1650(C=O), 1380, 1365, 1325, 1300, 1265, 1038。<sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N,  $\delta$ , ppm): 0.93, 0.98, 1.01, 1.05, 1.05, 1.24 (18H, each 3H, s), 3.30 (1H, dd, J=10.8, 4.2Hz, H-18), 3.71(1H, d, J=10.3Hz, H-23a), 4.16 (1H, d, J=10.3Hz, H-23b), 4.20 (1H, m, H-3), 5.49 (1H, brs, H-12)。<sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。EI-MS (70eV) m/z: 472 [M]<sup>+</sup>, 454 [M-18]<sup>+</sup>, 436 [M-2  $\times$  H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 426 [M-COOH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 395, 300, 248 (base peak), 203, 189, 175, 133, 119, 95, 81, 69, 55, 43。

**化合物 V** 白色颗粒晶体 (CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH,) mp 315—316℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm): 208 ( $\epsilon$ , 4154)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3590(OH), 3440 (OH), 2930, 2900, 1700, (C=O), 1455, 1385, 1365, 1320, 1300, 1266, 1032。<sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N,  $\delta$ , ppm): 0.95(3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-30), 1.28(3H, s, H-27), 1.61 (3H, s, H-26), 1.67 (3H, s, H-25), 1.71 (3H, s, H-24), 3.34 (1H, dd, J=14.1, 5.4 Hz, H-18), 4.01 (1H, d, J=10.3 Hz, H-23a), 4.22(1H, dd, J=11.5, 4.2 Hz, H-3), 4.36 (1H, d, J=10.3 Hz, H-23b), 5.01 (1H, brs, H-6), 5.59 (1H, brs, H-12)。<sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。FAB-MS (m/z): 488[M]<sup>+</sup>, 470 [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 452 [M-2  $\times$  H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 443, 442, 425, 407, 386, 385, 248, [C 环 RDA 后 D / E 部分]<sup>+</sup>, 240 [C 环 RDA 后 A / B 部分]<sup>+</sup>, 222, 204, 203, 146, 145, 119, 105。

**致谢** 全部光谱均由我所植化室仪器测试组测试。

## 参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典一部. 北京: 人民卫生出版社, 1963.205.
- [2] Rito Aquino, Vincenzo De Feo, Francesco De Simone *et al.* Plant metabolites. New compounds and anti-inflammatory activity of *Uncaria tomentosa*. *J Nat Prod*, 1991, **54**(2): 453—459.
- [3] Kazuyuki Hidaka, Miyoko Ito, Yoko Matsuda *et al.* A triterpene and saponin from roots of *Ilex putescens*. *Phytochemistry*, 1987, **26**(7): 2023—2027.
- [4] Aquino R, Simone F De, Vincieri F F *et al.* New polyhydroxylated triterpenes from *Uncaria tomentosa*. *J Nat Prod*, 1990, **53**: 559.
- [5] Aquino Rito, Simone F De, Pizza C. New quinovic acid glycosides from *Uncaria tomentosa*. *J Nat Prod*, 1988, **51**(2): 257—261.
- [6] Aquino Rito, Simone F De, Pizza C. Plant metabolites. Structure and in vitro antiviral activity of quinovic acid glycosides from *Uncaria tomentosa* and *Guettarda platypoda*. *J Nat Prod*, 1989, **52**(4): 679—685.
- [7] 龚运淮编著. 天然有机化合物的核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1985. 130—132.